



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09049081 A**(43) Date of publication of application: **18.02.97**

(51) Int. Cl. **C23C 16/18**
B01J 19/00
C07F 15/00
C30B 25/00

(21) Application number: **07224536**(22) Date of filing: **10.08.95**(71) Applicant: **DOWA MINING CO LTD**(72) Inventor: **TAZAKI YUZO**
YOSHIZAWA HIDEJI

(54) **FORMATION OF FILM OF GROUP VIII ELEMENT
AND STOCK COMPOUND USED FOR THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a stock compd. suitable for use in the production of a thin film of a group VIII element such as Ru or Ir useful as a ferroelectric electrode material, a circuit material of LSI, etc., by a CVD method and to produce a high quality thin film of the element with high operability.

SOLUTION: A group VIII element of the Periodic Table or a compd. contg. the element is deposited on a substrate

by a chemical vapor deposition method using a β -diketone-contg. org. metallic complex consisting of the group VIII element and 2,2,6-trimethyl-3,5-heptane-dione or 2,6-dimethyl-3,5-heptanedione as a stock compd. to form the objective film.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-49081

(43) 公開日 平成9年(1997)2月18日

| (51) Int.Cl. ⁹ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|-----------------------------|------|---------|---------------|--------|
| C 2 3 C 16/18 | | | C 2 3 C 16/18 | |
| B 0 1 J 19/00 | | | B 0 1 J 19/00 | L |
| C 0 7 F 15/00 | | 9450-4H | C 0 7 F 15/00 | A |
| | | 9450-4H | | E |
| C 3 0 B 25/00 | | | C 3 0 B 25/00 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 5 頁) | | | | |

(21) 出願番号 特願平7-224536

(22) 出願日 平成7年(1995)8月10日

(71) 出願人 000224798

同和鉱業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号

(72) 発明者 田▲崎▼ 雄三

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同

和鉱業株式会社内

(72) 発明者 吉澤 秀二

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同

和鉱業株式会社内

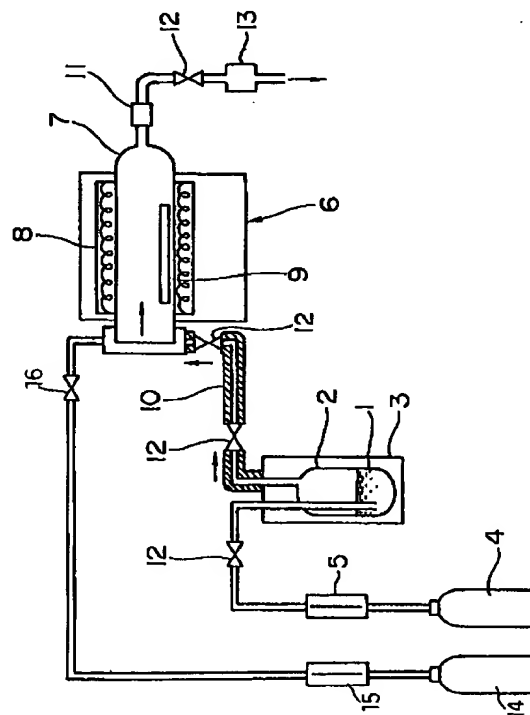
(74) 代理人 弁理士 和田 憲治 (外1名)

(54) 【発明の名称】 第8族元素類の成膜法およびこれに使用する原料化合物

(57) 【要約】

【課題】 CVD法によって強誘電体電極材料やLSI配線材料などに有用な第8族元素例えばルテニウムやイリジウム系の薄膜を製造するさいの好適な原料化合物を得て、その操作性よく良品質の該薄膜を製造する。

【解決手段】 周期律表第8族元素と2, 2, 6-トリメチルー3, 5-ヘプタンジオンまたは2, 6-ジメチルー3, 5-ヘプタンジオンからなるβ-ジケトン系有機金属錯体を原料化合物として化学的気相蒸着法により基材上に第8族元素または該元素を含む化合物を析出させることからなる第8族元素類の成膜法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 周期律表第8族元素と2, 2, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオンからなるβ-ジケトン系有機金属錯体を原料化合物として化学的気相蒸着法により基材上に第8族元素または該元素を含む化合物を析出させることからなる第8族元素類の成膜法。

【請求項2】 周期律表第8族元素と2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンからなるβ-ジケトン系有機金属錯体を原料化合物として化学的気相蒸着法により基材上に該第8族元素または当該元素を含む化合物を析出させることからなる第8族元素類の成膜法。

【請求項3】 周期律表第8族元素または該元素を含む化合物を化学的気相蒸着法によって成膜するさいに使用する原料化合物であって、該8族元素と2, 2, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオンの有機金属錯体からなる該原料化合物。

【請求項4】 周期律表第8族元素または該元素を含む化合物を化学的気相蒸着法によって成膜するさいに使用する原料化合物であって、該8族元素と2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンの有機金属錯体からなる該原料化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化学的気相蒸着法（CVD法）による周期律表第8族元素類の成膜法およびこれに使用する原料化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】周知のように、成膜技術には、単結晶薄膜や多結晶薄膜の形成方法としては、ドライプロセスとウェットプロセスの2種類の方法があるが、一般にウェットプロセスに比べてドライプロセスによって形成された薄膜の方が品質面で優れるため、ドライプロセスが多用されている。

【0003】ドライプロセスには、真空蒸着法、イオンプレーティング法およびスパッタリング法等の物理的成膜法と、化学的気相蒸着法（CVD法）等の化学的成膜法とがある。なかでも後者のCVD法は、成膜速度の制御が容易である上、成膜を高真空下で行う必要がなく、しかも高速成膜が可能であることなどから、量産向きであるため広く用いられている。

【0004】CVD法においては、原料化合物として有機金属錯体も使用されており、その蒸気を分解させて金属薄膜を形成する場合、熱CVD法、光CVD法またはプラズマCVD法などが採用されている。原料錯体化合物としては、一般に、有機部分（配位子）がジピバロイルメタン、ヘキサフルオロアセチルアセトン等であるβ-ジケトン系有機金属錯体が使用されてきた。

【0005】近年、強誘電体材料等の電極材料やLSI配線材料などに有用な薄膜として、周期律表第8族元素例えばRuやIr等の金属またはその酸化物の薄膜（代

表的にはRuO₂, Ir, IrO₂など）をCVD法で成膜することが提案されているが、この場合の原料錯体化合物としてはトリスジピバロイルメタナトルテニウム（特開平6-283438号公報）やトリスジピバロイルメタナトリジウムなどのβ-ジケトン系有機金属錯体が提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来提案されたβ-ジケトン系有機金属錯体をCVD法の原料化合物とする場合には、その原料化合物の融点が高いので、原料化合物は固体状態のままで昇華によって原料蒸気を発生させなければならない。

【0007】したがって、原料容器内の原料残量が減少するに従って、原料化合物の表面積が減少して気化速度が遅くなる。このため、一定時間内に発生する原料蒸気量が減少するので、一定した成膜速度を長時間確保することができないという問題があり、また2元素以上の金属を含む化合物薄膜を作製しようとする場合にはその組成の制御が困難であるという問題があった。

【0008】したがって本発明は、前記のような問題を解決できるような低融点のβ-ジケトン系有機金属錯体を得ることを課題としたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは斯かる課題を解決するため鋭意研究したところ、2, 2, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオンまたは2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンのβ-ジケトン配位子として用いた第8族元素との金属錯体は、従来のジピバロイルメタンを配位子とする金属錯体よりも融点が大幅に低く、且つ蒸発温度と分解温度がはっきり離れているというCVD法の成膜にとって極めて有利な性質を有することを見いだした。この特性により、これをCVD法の原料化合物とした場合、液体状態からの蒸発を行わせることができ、また原料蒸気の基材への供給と基材上での分解析出を安定して行わせることができるので、既述の課題が解決できることがわかった。

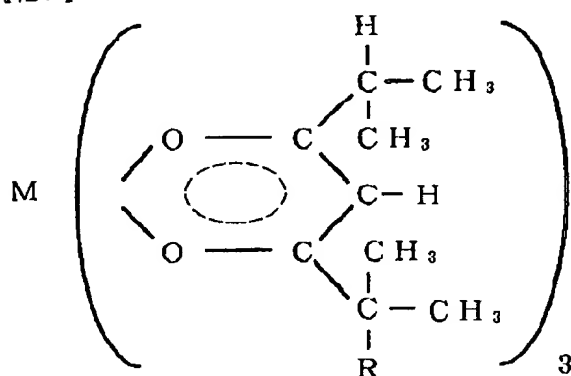
【0010】すなわち、本発明によれば、2, 2, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオンまたは2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンと周期律表第8族元素とのβ-ジケトン系有機金属錯体を原料化合物として化学的気相蒸着法により基材上に第8族元素または該元素を含む化合物を析出させることからなる第8族元素類の成膜法を提供する。

【0011】本発明に従う有機金属類錯体は化1の一般式で表されるものであり、式中のMは第8族元素を表し、代表的にはIrまたはRuである。化1において、R=Hの場合に2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンを配位子とし、R=CH₃の場合に2, 2, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオンを配位子とした有機金属錯体である。化1の有機金属錯体は新規化合物であ

と思われる、これを第8族元素のCVD用原料化合物として用いた例はこれまで見当たらない。

【0012】

【化1】



R = H または CH₃

M = 第8族元素

【0013】したがって、本発明によれば、周期律表第8族元素または該元素を含む化合物を化学的気相蒸着法によって成膜するさいに使用する原料化合物であって、該8族元素と2, 2, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオンまたは2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンの有機金属錯体からなる低融点の該原料化合物を提供する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明に従うβ-ジケトン系有機金属錯体は、目的とする第8族元素の金属無機酸塩（塩化物等）と過剰のβ-ジケトンとを炭酸水素ナトリウム存在下で加熱還流を行い、過剰のβ-ジケトンとを留去して得られた粗生成物を液体クロマトグラフにより精製するという方法で得ることができる。

【0015】このようにして得られた有機金属錯体を原料化合物として該金属または金属酸化物をCVD法で成膜するには、例えば図1に示したように、該有機金属錯体1を入れた原料容器2を恒温槽3内で所定の温度（配位金属によっても若干の相違があるがおおよそ130～160℃）に保持し、不活性キャリアガス（例えばアルゴンガス）4を流量計5によって流量を調整しながら（例えば5～500ミリリットル/分）原料容器2内に導入することによって、有機金属錯体を同伴したガス流を該容器2から発生させる。

【0016】このようにして発生させた有機金属錯体蒸気は熱分解炉6の反応管7内に導かれる。反応管（例えば石英管）7はヒータ8によって加熱され、管内に設置した基板9を所定の温度（例えば300～700℃）に加熱保持することによって、該有機金属錯体が熱分解して基板9上にその金属または金属酸化物が析出し、成膜する。なお、原料容器2から熱分解炉6までの配管は、凝縮を防ぐために保温層10または加熱保温手段により130～170℃に保温維持する。反応管7から出る排

ガスは冷却トラップ11を経て排出される。図中の12はバルブを、また13はロータリーポンプを示している。なお、第8族元素の酸化物を成膜するさいには、酸素容器14から流量計15およびバルブ16を経て反応雰囲気中（例えば反応管7内）に適量の気体酸素を送気する。

【0017】

【実施例】

【実施例1】図1のCVD設備を用いて、ステンレス鋼製の原料容器2内に、原料化合物としてトリス（2, 2, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオナト）ルテニウムを入れ、基板9にはシリコン基板を用いてその上に成膜する操作を行った。

【0018】原料化合物のトリス（2, 2, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオナト）ルテニウムは次のようにして製造した。まず、塩化ルテニウム三水合物5gに炭酸水素ナトリウム10gと、2, 2, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオン40ミリリットルを加え、200℃で16時間加熱還流した。これを濾過し、濃物を四塩化炭素で抽出して、抽出液を濾液とまぜ、溶媒と過剰の2, 2, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオンを留去した。得られた残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー（溶媒：ベンゼン）で精製し、融点が130～132℃のトリス（2, 2, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオナト）ルテニウム6.6g得た。

【0019】得られたトリス（2, 2, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオナト）ルテニウム1gを容器2内に装填し、恒温槽3を135℃の恒温に設定保持した。シリコン基板9をヒータ8によって500℃に加熱保持した状態で、キャリアガスとしてアルゴンガスを100ミリリットル/分を通流して原料化合物を石英反応管7に導いた。容器2から熱分解炉6までの配管は140℃に保持されるように保温した。

【0020】この条件下で30分間の成膜操作を行ったところ、厚さ8000オングストロームの均一なルテニウム薄膜が得られた。

【0021】容器2に装填したトリス（2, 2, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオナト）ルテニウムの量を2gに変更した以外は、前記と全く同じ条件で成膜操作を繰り返した。この場合にも同じく厚さが8000オングストロームの均一なルテニウム薄膜が得られた。すなわち、容器2に装填する原料化合物量を変えても同厚の成膜ができた。このことは、原料化合物からの蒸発量が処理時間中一定であり、且つ分解量も一定であることを示している。

【0022】また、前記と同様の操作に加え、気体酸素源14から反応管7に酸素を100ミリリットル/分の流量で導入して30分間の成膜操作を行ったところ、原料化合物の充填量が1gと2gの両方とも、厚さ14000オングストロームの均一な酸化ルテニウム薄膜が得

られた。

【0023】〔実施例2〕加える配位子として2, 2, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオンに代えて, 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンを用いた以外は, 実施例1と同様の合成法によって融点が113~115℃のトリス(2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ルテニウム5.7gを得た。

【0024】得られたトリス(2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ルテニウムを用いて実施例1と同じ成膜法を繰り返したところ, 酸素を導入しない場合には原料充填量が1gと2gの両方とも厚さ5500オングストロームの均一なルテニウム薄膜が得られ, 酸素を導入した場合には, 原料充填量が1gと2gの両方とも厚さ8000オングストロームの均一な酸化ルテニウム薄膜が得られた。

【0025】〔実施例3〕塩化ルテニウム三水和物に代えて塩化イリジウム三水和物を使用し, 加える原料を全て10倍量とした以外は実施例1と同様の合成法によって, 融点が148~150℃のトリス(2, 2, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)イリジウムを3g得た。

【0026】得られたトリス(2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)イリジウムを原料容器に装填し, 原料容器の保持温度を150℃, 原料容器から熱分解炉までの配管を160℃に保温した以外は実施例1と同様の条件で成膜したところ, 30分後に原料充填量1gおよび2gの両方とも厚さ6800オングストロームの均一なイリジウム薄膜が得られた。

【0027】また, 前記と同様の操作に加え, 気体酸素源14から反応管7に酸素を100ミリリットル/分の流量で導入して30分間の成膜操作を行ったところ, 原料化合物の充填量が1gと2gの両方とも, 厚さ13000オングストロームの均一な酸化イリジウム薄膜が得られた。

【0028】〔実施例4〕加える配位子として2, 2, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオンに代えて, 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンを用いた以外は, 実施例3と同様の合成法により, 融点が141~143℃のトリス(2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)イリジウムを3g得た。

【0029】得られたトリス(2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)イリジウムを用いて実施例3と同じ成膜法を繰り返したところ, 酸素を導入しない場合には原料充填量が1gと2gの両方とも厚さ8200オングストロームの均一なルテニウム薄膜が得られ, また酸素を導入した場合には, 原料充填量が1gと2gの両方とも厚さ15000オングストロームの均一な酸化イリジウム薄膜が得られた。

【0030】〔比較例1〕トリス(2, 2, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ルテニウムに代え

10

20

30

40

50

て, 融点が168~170℃のトリス(ジビパロイルメタナト)ルテニウムを使用したこと以外は, 実施例1と同様の方法で成膜したところ, 酸素を導入しない場合には, 30分後に, 原料充填量が1gのときには厚さ6100オングストロームのルテニウム薄膜が得られ, 原料充填量が2gのときには厚さ7800オングストロームのルテニウム薄膜が得られた。また, 酸素を導入したときには原料充填量が1gのときには厚さ12000オングストロームの酸化ルテニウム薄膜が得られ, 原料充填量が2gのときには厚さ15000オングストロームの酸化ルテニウム薄膜が得られた。このことは, 容器内原料の容積変化にともなう蒸発量も経時変化することを示している。

【0031】〔比較例2〕トリス(2, 2, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)イリジウムに代えて, 融点が235~238℃のトリス(ジビパロイルメタナト)イリジウムを使用した以外は, 実施例3と同様の方法で成膜したところ, 酸素を導入しない場合には, 30分後に, 原料充填量が1gのときには厚さ5100オングストロームのイリジウム薄膜が得られ, 原料充填量が2gのときには厚さ6600オングストロームのイリジウム薄膜が得られた。また, 酸素を導入したときには原料充填量が1gのときには厚さ11000オングストロームの酸化イリジウム薄膜が得られ, 原料充填量が2gのときには厚さ13000オングストロームの酸化イリジウム薄膜が得られた。

【0032】

【発明の効果】以上のように, 本発明に従うβ-ジケトン系有機金属錯体は低融点で, 高気化性であり, かつ蒸発温度と分解温度がはなれている。したがって, 化学的気相蒸着法によって該金属または該金属酸化物の薄膜を製造する原料化合物として使用する場合に, 液体状態で使用できるという優れた利点があり, またこのために蒸発速度が一定となるので安定した成膜速度が得られ, しかも高速で且つ均質な成膜ができるという優れた効果を奏する。

【0033】したがって, 本発明によれば, 強誘電体電極材料やLSI配線材料などに有用なRuO₄, Ir, IrO₂などの成膜技術に多大の貢献ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】熱CVD法を実施する設備の機器配置例を示した略断面図である。

【符号の説明】

- 1 有機金属錯体
- 2 原料容器
- 3 恒温槽
- 4 不活性キャリアーガス
- 5 流量計
- 6 熱分解炉
- 7 石英反応管

- 8 ヒータ
- 9 基板
- 10 保温層
- 11 冷却トラップ

- * 12 バルブ
- 13 ロータリーポンプ
- 14 気体酸素源

*

【図1】

